Die Grignardreaktionen

einiger Oxalsäurederivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Ewald Nicolas.

aus Dessau

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

Leipzig
Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H.
1914

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Paal.

Leipzig, den 21. Juli 1914.

Der Procanzellar
Kirchner.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. B. Rassow,

gestatte ich mir auch an dieser Stelle für die mir stets in liebenswürdiger Weise zuteil gewordene Unterstützung den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

I. Theoretischer Teil 9

II. Experimenteller Teil 18

Reaktion von Oxaläthylester mit Brommagnesiumisoamyl 18

Isolierung des Diisoamylglykolsäureesters 18

Isolierung des Isoamylpinakons 19

Reaktion von Oxalisoamylester mit Isoamylmagnesiumbromid . . 20

Versuche zum Austausch von Hydroxyl gegen Halogen bei Glykolsäureestern 21

Versuche zur Synthese von α-Diketonen 22

Versuche mit Oxamid 22

Versuche mit Phenylhydrazinoxalat 23

Versuche mit Oxalylphenylhydrazid 23

Reaktion von Monoxalesterphenylhydrazid mit Brommagnesiumäthyl 24

Isolierung des Diäthylglykolylphenylhydrazids 25

Isolierung des Oxalylphenylhydrazids 26

Isolierung des α-Ketobutyrylphenylhydrazids 26

Einwirkung von Magnesium auf Äthylenbromid 28

Darstellung einiger Magnesiumsalze mit Kristallalkohol 30

III. Zusammenfassung 32

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547026_0051

Theoretischer Teil.

Die Überführung von Oxalestern in alkylierte Glykolsäureester, eine der bemerkenswertesten Franklandschen Zinkalkylsynthesen [1]), wurde von J. Flaks und B. Rassow mit Erfolg nach der Grignardschen Methode vorgenommen [2]). Ausgehend von Oxalester und Brommagnesiumäthyl erhielten sie den Diäthylglykolsäureester in befriedigender Ausbeute. Ein besonderes Interesse gewinnt diese Reaktion dadurch, daß neben dem Glykolsäureester hierbei ein in den Destillationsvorläufen nachweisbares α-Diketon, das Dipropionyl, wenn auch in geringer Menge entsteht. Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Oxalester ist von Gattermann [3]) in analoger Weise die Bildung eines Diketons, des Diazetyls, gelegentlich beobachtet worden.

Der Reaktionsverlauf läßt sich in der Weise formulieren, daß die Komponenten unter Bildung von Diketon und Magnesiumoxalkylbromid miteinander reagieren:

$$\begin{matrix} CO\,OC_2H_5 \\ | \\ CO\,OC_2H_5 \end{matrix} + 2\ Br\ Mg\ C_2H_5 = \begin{matrix} COC_2H_5 \\ | \\ COC_2H_5 \end{matrix} + 2\ BrMgOC_2H_5$$

Mit Wasser spaltet dann das Magnesiumoxalkylbromid Alkohol ab.

J. Flaks hat vergeblich versucht, durch mancherlei Abänderungen der Versuchsbedingungen das Dipropionyl zum Hauptreaktionsprodukt zu machen, um so zu einer brauchbaren Darstellungsmethode für die sonst nicht besonders leicht zugänglichen α-Diketone zu kommen. Hier setzten meine Versuche ein.

Da Reaktionsgleichgewichte sich oft gänzlich verschieben, wenn man statt eines niedern Alkyls wie Äthyl ein höheres, z. B. Isoamyl, einführt, so arbeitete ich auf Anregung des Herrn Prof. Dr. B. Rassow bei einer Reihe von Versuchen mit Isoamylmagnesiumbromid. Analog wie eingangs beschrieben wäre die Bildung

[1]) Frankland u. Duppa, A. 135, 25; A. 142, 1.

[2]) J. Flaks, Inaug. Diss. Leipzig 1912.

[3]) Gattermann, Ber. 36, 4152.

eines bisher nicht bekannten Diketons $C_5H_{11} . CO . CO . C_5H_{11}$, des α-Diisocapronyl, zu erwarten gewesen. Aber weder vom Oxaläthylester noch vom Isoamylester ausgehend vermochte ich auch nur eine spurenhafte Diketonbildung zu konstatieren, dagegen erhielt ich die zu erwartenden Glykolsäureester:

I) $\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\ BrMgC_5H_{11} + H_2O = \begin{matrix} C(C_5H_{11})_2OH \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH + MgBr_2 + MgO$

Diisoamylglykolsäureäthylester

II) $\begin{matrix} COOC_5H_{11} \\ \vdots \\ COOC_5H_{11} \end{matrix} + 2\ BrMgC_5H_{11} + H_2O = \begin{matrix} C(C_5H_{11})_2OH \\ \vdots \\ COOC_5H_{11} \end{matrix} + C_5H_{11}OH + MgBr_2 + MgO$

Diisoamylglykolsäureamylester

Der Reaktionsmechanismus ist in beiden Fällen so aufzufassen, daß ein Estermolekül sich mit zwei Molekülen der Magnesiumdoppelverbindung unter Abspaltung von Magnesiumbromid und Magnesiumoxyd zu einer Verbindung vom Typus

$$\begin{matrix} C(C_5H_{11})_2 . OR \\ \vdots \\ COOR \end{matrix}$$

kondensiert, die dann bei Zutritt von Wasser Alkohol abspaltet:

$$\begin{matrix} C(C_5H_{11})_2OC_2H_5 \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C(C_5H_{11})_2OH \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH$$

Die Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylen auf Oxalester führt also in gleicher Weise wie Franklands Methode zu Vertretern der Milchsäurereihe.

Während Frankland in allen Fällen, und oft erst nach vielstündiger Einwirkung zu einem schwer trennbaren Gemisch verschieden alkylierter Glykolsäureester gelangte, erhielt ich im wesentlichen nur den dialkylierten Glykolsäureester. Das beruht zweifellos auf der im Vergleich zu Zink viel energischeren Wirkung des organometallischen Magnesiums.

Dem gleichen Umstande ist es zuzuschreiben, wenn die Gesamtausbeute an alkylierten Estern bei der Franklandschen Methode doch größer ist als bei der Grignardschen. Magnesium spaltet die für Zwecke der Synthese zugefügten Halogenalkyle in höherem Maße nutzlos zu Kohlenwasserstoffen auf als Zink.

Auf dieses Verhalten des Magnesiums wurde ich erst geführt, als ich bei meinen ersten Versuchen die Dialkylglykolsäureester stets mit Oxalester, wahrscheinlich auch mit monalkylierten Glykolsäureestern gemischt erhielt, deren Trennung durch fraktionierte

Destillation nur unvollkommen gelang. Die Einlagerung von Magnesium in Bromalkyl erfolgt eben nicht quantitativ, sondern es finden gleichzeitig sekundäre Reaktionen statt, die Bildung von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Diese Spaltungsreaktionen sind bei den niedern Gliedern der Halogenalkyle sehr nebensächlich, treten aber mit Verlängerung der Kohlenstoffkette in den Vordergrund. Nach Untersuchungen von Tschelinzeff[1]) verläuft bei Einwirkung von Magnesium auf Isopropyljodid die Reaktion zu 41 % unter Bildung von Propan und Propylen; ein Teil geht außerdem noch für die Wurtzsche Reaktion auf, endlich tritt in geringem Maße auch Wasserstoffabspaltung ein. Bei Alkylen von C_6 an werden derartige Spaltungen schon zur Hauptreaktion.

In weitgehendem Maße gelten diese Beziehungen für das Isoamylbromid. Das für die Umsetzung mit Oxalester günstige Mengenverhältnis mußte daher erst durch den Versuch festgestellt werden.

Mit Isoamylchlorid von mir angestellte Versuche zeigten, daß die Aufspaltung zu Kohlenwasserstoffen hier noch beträchtlicher ist als beim Bromid und 50 % übersteigt, daß also ersteres für synthetische Zwecke nicht mit Vorteil anzuwenden ist. Bei sehr langsamer Zugabe von Magnesium zu einer beständig gekühlten ätherischen Isoamylchloridlösung kann die Ausbeute an nutzbarer Magnesiumverbindung aber erheblich gebessert werden. Die Gegenwart einer Spur von Isoamylbromid erleichtert den Eintritt der Reaktion sehr.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die Reaktion des Oxaläthylesters in der Grignardschen Lösung schneller und heftiger ist als die beim Amylester.

Die Versuche mit Oxalester führten nebenher zur Entstehung eines neuen Körpers, der sich als Isoamylpinakon $(C_5H_{11})_2C(OH) \cdot C(OH)(C_5H_{11})_2$, erwies.

Die Entstehung dieser Substanz ist ganz verständlich, indem bei genügendem Überschuß von Isoamylmagnesiumbromid nach der ersten auch die zweite Karboxylgruppe des Oxalesters angegriffen wird und so ein ditertiäres Glykol entstehen läßt:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 4\ BrMgC_5H_{11} + 2\ H_2O = \begin{matrix} C(C_5H_{11})_2OH \\ \vdots \\ C(C_5H_{11})_2OH \end{matrix} + 2\ C_2H_5OH + 2\ MgBr_2 + 2\ MgO.$$

Der Oxalester wird also stufenweise angegriffen, und die Dialkylglykolsäureester sind als Zwischenprodukte bei der Pinakon-

[1]) W. Tschelinzeff, Journ. russ. phys. chem. Ges. 36, 549 (1903).

bildung durch Halogenmagnesiumalkyl zu betrachten. Dies erhellt am besten daraus, daß die Einwirkung von Brommagnesiumisoamyl auf Diisoamylglykolsäureester ebenfalls zum Isoamylpinakon führt.

Man kann es überhaupt als Regel aufstellen, daß bei Verbindungen mit zwei umsatzfähigen Gruppen der Angriff durch Magnesiumhalogenalkyl stufenweise erfolgt. Überläßt man z. B. den Äthylazetessigester ohne Erwärmung der Einwirkung von Magnesiummethyljodid, so entsteht der Ester $(CH_3)_2 . C(OH) . C(H)(C_2H_5) COOC_2H_5$; wird auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt auch die Estergruppe in Reaktion, und man erhält das Glykol $(CH_3)_2 . C(OH) . C(H)(C_2H_5) . C(OH)(CH_3)_2$[1]).

Die beiden Anfangsglieder der aliphatischen Pinakone sind von Valeur[2]) durch erschöpfende Behandlung von Oxalester mit Magnesiumbromalkyl bereits erhalten worden.

Durch Wahl der Versuchsbedingungen hat man es also in der Hand, mittels Magnesiumhalogenalkyl ausgehend von Oxalestern einen Glykolsäureester $(R)_2C(OH).COOR$ oder ein Pinakon $(R)_2C(OH) . C(OH)(R)_2$ entstehen zu lassen. Die alte Franklandsche Zinkalkylmethode führt zwar wohl zu den Glykolsäureestern, aber nicht mehr zu den Pinakonen.

Bei den erhaltenen Glykolsäureestern versuchte ich in Weiterführung früherer Arbeiten[3]) den Ersatz des Hydroxyls durch Halogen, um so zu Halogendialkylessigsäuren zu gelangen. Daß die Einführung von Halogen weder mittels Phosphorchlorid oder Phosphorbromid noch mittels Bromwasserstoff gelingt, haben Untersuchungen von Bauer und Rassow dargetan.

J. Flacks hat vergeblich versucht, die Substituierung mittels rauchender Jodwasserstoffsäure zu bewirken. Ich versuchte, durch Anwendung von naszentem Bromwasserstoff zum Ziel zu kommen. Die Versuchsanordnung war dabei so, daß einem Gemisch des Esters mit fein gepulvertem Bromkalium konz. Schwefelsäure unter Turbinenrührung zugeführt wurde. Der durch die Schwefelsäure aus dem Bromkalium abgespaltene bromhaltige Bromwasserstoff hat im Zustande des Freiwerdens Gelegenheit zu einer energischen Einwirkung auf die Hydroxylgruppe. Die gewünschte Wirkung trat jedoch nicht ein, vielmehr wurde nur eine mehr oder minder weitgehende Spaltung des Esters in die freie Säure beobachtet. Ein stärkeres Erhitzen des Gemisches hatte hingegen den Erfolg, daß

[1]) V. Grignard, C. r. 134, 849.
[2]) A. Valeur, C. r. 132, 833.
[3]) G. Bauer u. B. Rassow, J. pr. Chem. 80, 26 (1909).

sich unter dem kondensierenden Einfluß der Schwefelsäure heftig riechende, leicht flüchtige, nicht identifizierbare Produkte bildeten.

In meinem Bestreben, mittels der Grignardschen Doppelverbindungen eine brauchbare Darstellungsmethode für α-Diketone zu finden, griff ich eine Arbeit von L. Tschugaeff [1]) auf, der durch Behandeln von Vinylidenoxanilid mit Magnesiumbromalkyl die entsprechenden Diketone, das Diazetyl und das Dipropionyl, erhalten hat. Das Vinylidenoxanilid ist eine durch Kochen von Oxanilid mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat erhältliche Oxalylverbindung vom Bau

$$\begin{matrix} CO \cdot N(C_6H_5) \\ | \\ CO \cdot N(C_6H_5) \end{matrix} \diagdown\!\diagup C : CH_2$$

Ich versuchte mit ähnlich gebauten, aber leichter zugänglichen Körpern die gleiche Synthese zu bewirken. Meine Versuche erstreckten sich auf das

$\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}$ Oxamid

$\begin{matrix} COO \cdot N_2H_3C_6H_5 \\ | \\ COO \cdot N_2H_4C_6H_5 \end{matrix}$ Phenylhydrazinoxalat

$\begin{matrix} CONH \cdot NHC_6H_5 \\ | \\ CONH \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$ Oxalylphenylhydrazid

Zuerst ging ich vom Oxamid aus, das ich mit Äthylmagnesiumjodid behandelte. Das Diamid blieb jedoch auch nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade völlig unangegriffen. Zweitägiges Erwärmen hatte so gut wie keinen Erfolg. Es trat nur eine auf geringer Jodabspaltung beruhende Gelbfärbung auf. In dem ätherischen Vorlauf war auch nicht die Spur eines Diketons nachweisbar. Dieses Verhalten läßt sich durch die von L. Houben [2]) gemachte Beobachtung, daß primäre wie sekundäre Amine mit Alkylmagnesiumhaloiden nicht weiter reaktionsfähige Anlagerungsprodukte bilden, erklären.

Ich versuchte nun, ausgehend vom Phenylhydrazinoxalat meine Absicht zu erreichen. Nach mehrstündiger Einwirkung von Magnesiumjodäthyl in ätherischer Lösung auf das gepulverte Oxalat ist in der Tat eine geringe Einwirkung nachzuweisen, jedoch verläuft sie nicht im Sinne der von mir angestrebten Diketonbildung. Ich

[1]) L. Tschugaeff, Ber. 40, 186.
[2]) L. Houben, Ber. 38, 3017.

versagte mir daher eine nähere Untersuchung der spärlichen Reaktionsprodukte und untersuchte einen dritten Körper auf seine Eignung für Diketonsynthesen, das aus Oxalester leicht erhältliche Oxalylphenylhydrazid $C_{14}H_{14}O_2N_4$.

Bei der leichten Alkylierbarkeit der Aminogruppen im Phenylhydrazin erscheint es durchaus denkbar, daß die Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl unter Abspaltung von Alkylphenylhydrazin zur Entstehung von Diketonen führen könnte. Versuche ergaben, daß das in fast allen Lösungsmitteln unlösliche oder schwerlösliche Oxalylhydrazid von Magnesiumbromäthyllösung reichlich aufgenommen wird, daß die Lösung jedoch ruhig und ohne merkbare Temperaturerhöhung geschieht und daß nach dem Zersetzen mit Wasser sämtliches Hydrazid unverändert wieder zurückgewonnen werden kann. Man muß annehmen, daß in der Lösung eine Anlagerung von Grignardschem Reagens an das Hydrazid erfolgt ist, sodaß ein mit Wasser zersetzliches Phenylazoniumsalz mit fünfwertigem Stickstoff nach Art mehrfach bekannter Azoniumsalze entsteht. Dieses Anlagerungsprodukt konnte in Form einer rotbraunen, amorphen, in trockner Luft beständiger Masse isoliert werden.

War durch diese Versuche die große Beständigkeit des Oxalylphenylhydrazidkomplexes dargetan, so war es von Interesse, das Verhalten eines sich ebenfalls von der Oxalsäure ableitenden halbseitigen Hydrazids festzustellen. Das bequem zugängliche Monophenylhydrazid des Oxalesters enthält noch eine intakte Estergruppe:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \dot{C}ONH\,.\,NHC_6H_5 \end{matrix}$$

Versuche zeigten, daß die Umsetzungen sich lediglich an der Estergruppe vollziehen, während die Hydrazidgruppe unberührt bleibt. Das Verhalten des Dihydrazids wird hierdurch bestätigt. Es wurde ein gut kristallisierender bisher unbekannter Körper erhalten, der nach seinem Verhalten und dem Analysenbefund als Diäthylglykolylphenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_2N_2$ anzusprechen ist. Der Reaktionsverlauf läßt sich in folgender Weise ausdrücken:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \dot{C}ON_2H_2C_6H_5 \end{matrix} + 2\,BrMgC_2H_5 = \begin{matrix} C(C_2H_5)_2OMgBr \\ \dot{C}ON_2H_2C_6H_5 \end{matrix} + BrMgOC_2H_5$$

$$2\begin{matrix} C(C_2H_5)_2OMgBr \\ \dot{C}ON_2H_2C_6H_5 \end{matrix} + H_2O = 2\begin{matrix} C(C_2H_5)_2OH \\ \dot{C}ON_2H_2C_6H_5 \end{matrix} + MgBr_2 + MgO$$

Wahrscheinlich ist, daß auch die Hydrazidgruppe mit dem Brommagnesiumäthyl unter Bildung eines Anlagerungsproduktes

reagiert, das mit Wasser wieder zerfällt. Durch Extraktion des Rohproduktes mit Benzol kann man eine (bräunliche) amorphe Substanz absondern, die mit Wasser augenblicks ihre dunkelbraune Farbe verliert und schwach hellgelb wird.

Die Bildung des Glykolylhydrazids, sowie die bei den Oxalestern und anderweitig gemachten Erfahrungen zeigen, daß Karboxalkylgruppen in Verbindungen durch die Einwirkung organometallischen Magnesiums stets in einheitlicher Weise verändert werden, und zwar vollzieht sich die Umbildung in dem Sinne

$$R \,.\, COOR' \longrightarrow R \,.\, C\begin{matrix} OH \\ R'' \\ R'' \end{matrix}$$

Neben der eben beschriebenen Hauptreaktion zwischen Phenylhydrazidoxalester und Jodmagnesiumäthyl treten noch sekundäre Umsetzungen ein. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsrohproduktes wurden nämlich außer dem Glykolylhydrazid in geringer (bis spurenhafter) Menge noch zwei andre Substanzen aufgefunden, deren Identifizierung nicht geringe Mühe machte. Eine davon erwies sich schließlich als Oxalylphenylhydrazid.

Diese nicht uninteressante Entstehungsweise des Dihydrazids kann als ein katalytischer Vorgang aufgefaßt werden, indem unter der Vermittlung der Magnesiumhalogenalkylverbindung Oxäthyl seinen Platz gegen den Phenylhydrazinrest $C_6H_5N_2H_2$ vertauscht, etwa im Sinne folgenden Schemas:

$$2\begin{matrix} CO \,.\, N_2H_2C_6H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO \,.\, N_2H_2C_6H_5 \\ CON_2H_2C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Als Darstellungsmethode beansprucht diese Reaktion kein Interesse, da das Oxalylhydrazid ja anderweitig gut zugänglich ist.

Der andere erhaltene Körper ist gemäß seinem Verhalten und dem Analysenbefunde als das Phenylhydrazid der α-Ketobuttersäure anzusehen.

Wie J. Flaks ja schon beobachtet hat,[1]) führt Brommagnesiumäthyl bei der Einwirkung auf Oxalester in Nebenreaktion eine Anlagerung von Alkyl an die Karbonylgruppen herbei, sodaß ein Diketon resultiert. Der gleiche Fall, die Überführung einer Karboxylgruppe in eine Ketogruppe, liegt bei der Entstehung des α-Ketobuttersäurephenylhydrazids vor. Man kann die Reaktion in folgender Weise formulieren:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CON_2H_2C_6H_5 \end{matrix} + BrMgC_2H_5 = \begin{matrix} CO \,.\, C_2H_5 \\ CON_2H_2C_6H_5 \end{matrix} + BrMgOC_2H_5$$

[1]) J. Flaks, l. c.

Die gelbe Farbe der aus Essigsäure umkristallisierten Substanz kann als ein äußerer Hinweis auf deren Ketonatur angesehen werden.

Es gelang mir nicht durch Abänderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute an α-Ketobutyrylphenylhydrazid irgendwie erheblich zu steigern. Meine Beobachtungen ergaben, daß die Entstehung von Oxalyl-Dihydrazid wie Butyrylhydrazid umsomehr zurückgedrängt wird, je besser man das Reaktionsgemisch kühlt und je langsamer man den Hydrazidester zugibt.

Meine Erfahrungen an den Phenylhydraziden der Oxalsäure bilden also, was die Entstehung von Diketonen anbetrifft, eine Ergänzung und Bestätigung der von J. Flaks mit Oxalestern angestellten Versuche.

Das Arbeiten mit Grignard'schen Lösungen veranlaßte mich, wie ich zum Schluß noch berichten möchte, zu einigen Studien über Organomagnesiumverbindungen im allgemeinen und zu dem Versuch, auch die Halogenalkylene, wie z. B. Äthylenbromid, in den Bereich Grignardscher Synthesen zu ziehen.

An Bemühungen, die Grignardsche Reaktion auf eine breitere Grundlage zu führen, hat es nicht gefehlt. W. Tschelinzeff stellte fest,[1]) daß der bei der Grignardschen Methode so wichtige Äther ohne weiteres durch tertiäre Amine ersetzt, in vielen Fällen sogar völlig vermieden werden kann. E. Beckmann[2]) hat das Nachbarelement des Magnesiums im Periodischen System, das Kalzium, in Form von Halogenalkylverbindungen, für organosynthetische Zwecke herangezogen. Die Abhängigkeit von der Art des Alkyl- oder Arylhaloids auf die Schnelligkeit, mit der Magnesium von den Halogenverbindungen angegriffen wird, ist von J. Tingle und E. Gorsline[3]) studiert worden. Meine Beobachtungen gelegentlich der Synthese der Dialkylglykolsäureester (s. eingangs) ergaben gleichfalls einen auffallenden Unterschied zwischen Isoamylchlorid und Isoamylbromid bei der Einwirkung auf Magnesium.

Meine Bemühungen gingen dahin, Magnesiumeinlagerungsverbindungen des Äthylenbromids nach Art der Grignardschen Magnesiumhalogenalkylverbindungen herzustellen.

In alkoholischer Lösung zerfällt Äthylenbromid mit Zink glatt in Äthylen und Zinkbromid. Ich nahm an, daß in absolutem Äther

---

[1]) W. Tschelinzeff, Ber. 37, 4537, 3534 (1904).

[2]) E. Beckmann, Ber. 38, 905.

[3]) J. Tingle u. E. Gorsline, Am. Chem. Journ. 37, 483.

bei Zimmertemperatur eine Reaktion zwischen Äthylenbromid und Magnesium sehr wohl im Sinne der Gleichung

$$C_2H_4Br + 2\,Mg = BrMgCH_2 \,.\, CH_2MgBr$$

zu erzielen wäre.

Magnesium wird in der Tat von ätherischer Äthylenbromidlösung unter Gasentwicklung lebhaft aufgenommen. Das Gas erwies sich durch Prüfung mit Permanganatpapier als ungesättigt, d. h. wahrscheinlich als Äthylen. Weitere Versuche, insbesondere die quantitative Bestimmung des Gases nach der Absorptionsmethode und die Wägung des umgesetzten Magnesiums ergaben, daß das Äthylenbromid fast völlig aufgespalten wird. Nutzbare Doppelverbindung bildet sich nur in Spuren, was durch das Auftreten geringer Mengen von Magnesiaflöckchen und durch die schwache Reaktion der mit Wasser zersetzten Masse sich kundgibt. Für Grignardsche Synthesen ist also die Reaktion unfruchtbar.

Ich versuchte auch, die Reaktion in benzolischer Lösung unter Zugabe einer Spur von Äther sich vollziehen zu lassen. W. Tschelinzeff[1]) hat auf diesem Wege magnesiumorganische Verbindungen nicht in der Grignardschen Ätheratform, wohl aber in Form weißer, ätherfreier Abschiedungen vielfach erhalten. Es stellte sich jedoch heraus, daß auch in einer benzolischen Lösung die Reaktion langsam zur Bildung von Magnesiumbromid führt.

Das bei der Aufspaltung des Äthylenbromids so bequem und rein darstellbare wasserfreie Magnesiumbromid gab mir Veranlassung, zwei bisher nicht beschriebene Magnesiumsalze mit Kristallalkohol darzustellen, und zwar $MgBr_2 \,.\, 6\,C_4H_5OH$ und $MgBr_2 \,.\, 4\,C_2H_5OH \,.\, 2\,H_2O$. Mit Hilfe des Begriffes des Koordinationszahl sind derartige Verbindungen auf Grund der Wernerschen Theorie ohne weiteres verständlich. Nachträglich fand ich eine noch bequemere Darstellungsweise dieser Kristallalkoholsalze. Die Lösung von Äthylenbromid in absolutem Alkohol löst Magnesium spielend, und beim Abdunsten im Vakuum erscheinen wohl ausgebildete, etwas fettige Kristalle. Auf diese Weise wurde noch das Salz $MgBr_2 \,.\, 6\,CH_3OH$ dargestellt. Die Zusammensetzung wurde durch Verbrennung mit Bleichromat ermittelt.

[1]) W. Tschelinzeff, Ber. 37, 3534.

Experimenteller Teil.

Reaktion von Oxaläthylester mit Brommagnesium-isoamyl.

Isolierung des Diisoamylglykolsäureesters.

Es wurden 20 g reine Magnesiumspäne nach und nach zu einer Lösung von 150 g Isoamylbromid in absolutem Äther unter Kühlung zugegeben. Nach beendeter Reaktion wurden 55 g Oxaläthylester in kleinen Anteilen vorsichtig zugefügt. Jeder Tropfen wirkte anfangs heftig ein, sodaß das Gemisch in starkes Sieden geriet und der Kolben mit Eis gekühlt werden mußte. Allmählich wurde der Kolbeninhalt dickflüssig. Unter öfterem Umschütteln wurde schließlich noch zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildete sich eine dickliche, graugelbe Masse, die abgekühlt und mit Wasser zersetzt wurde; unter starker Erwärmung schieden sich basische Magnesiumsalze ab, die mit verdünnter Schwefelsäure gelöst wurden. Obenauf befand sich eine ätherische gelbgefärbte Lösung, die im Scheidetrichter abgetrennt wurde. Sie wurde durch Schütteln mit Wasser entsäuert, mit Natriumsulfat getrocknet und dann der fraktionierten Destillation unterworfen. Der ätherische Vorlauf war völlig farblos, ebenso die ersten Anteile des alkoholischen Vorlaufs. In beiden Vorläufen fiel die Phenylhydrazinreaktion auf etwa vorhandenes Diketon negativ aus. Der als Hauptprodukt entstandene Diisoamylglykolsäureester ging unter gewöhnlichem Druck zwischen 260° und 265°, hauptsächlich bei 263° als gelbes Öl über. Beim Destillieren im Vakuum bei 15 mm Quecksilber erhält man ihn frei von Zersetzungsprodukten als ein bei 168° siedendes, hellgelbes aromatisch riechendes und bitter schmeckendes Öl.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0.1751 g Sbst.	*:*	*0.4405 g CO_2,*	*.01733 g H_2O*
0.6911 g Sbst.	*:*	*0.4271 g CO_2,*	*0.1721 g H_2O*
$C_{14}H_{28}O_3$ Ber.	*:*	*C. 68.85%*	*H 11.47%*
Gef.	*:*	*68.61*	*11.07*
		68.90	*11.38*

Ein Teil des Esters wurde mit alkoholischem Kali verseift. Nach dem Ansäuern und Durchschütteln der Flüssigkeit schied sich die Säure in gelblichen talgigen Massen ab und wurde aus Petrol-Äther umkristallisiert. Ich erhielt weiße, etwas fettige Nadeln vom Schmelzpunkt 119°. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen auf die Diisoamylglykolsäure:

0.1811 g Sbst.	*:*	*0.4405 g CO_2,*	*0.789 g H_2O*
$C_{12}H_{24}O_3$ Ber.	*:*	*C 66.66%*	*H 11.11%*
Gef.	*:*	*66.49*	*011.5*

Die Diisoamylglykolsäure ist in Kohlenwasserstoffen und in Alkoholen sehr gut löslich; von kaltem Wasser wird sie nicht gelöst. Ein geringer Alkohol- oder Äthergehalt des Wassers bedingt nicht unbeträchtliche Lösung der Säure, die sich bei längerem Stehen schließlich in Form kleiner weißer Flitter abscheidet.

Auch Isoamylchlorid wurde für die Estersynthese verwandt. Das im Äther gelöste Isoamylchlorid läßt das Magnesium längere Zeit ganz unangegriffen, bis dann ziemlich unvermittelt und heftig die Reaktion unter reichlicher Gasentwicklung einsetzt. Hierbei entstehen Amylen und Wasserstoff; es geht also ein beträchtlicher Teil des Isoamylchlorids verloren und die Ausbeute an Glykolsäureester ist dementsprechend bescheiden. Wurde von vornherein etwas Amylbromid zum Isoamylchlorid gegeben und durch gute Kühlung für einen ruhigen Gang der Vorreaktion gesorgt, so trat die Gasentwicklung zurück und ich erhielt eine bessere Ausbeute an Ester.

Isolierung des Isoamylpinakons.

Das Isoamylpinakon wurde bei den verschiedenen zur Gewinnung von Diketon angestellten Versuchen mehrfach in den höher siedenden Fraktionen gefunden, aber zuerst nicht erkannt. Später wurden die Versuche derart angestellt, daß in der Hauptsache nur Pinakon entstand.

Zu der ätherischen Lösung von 20 g Magnesium in 150 g Isoamylbromid wurden vorsichtig 27 g Oxaläthylester gegeben und unter öfterem Umschütteln sechs Stunden auf dem Wasserbad er-

hitzt. Die dicklich gewordene Masse wurde unter Kühlung mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure und mit Äther aufgenommen. Der Ätherextrakt wurde durch Schütteln mit Wasser entsäuert, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum fraktioniert.

Der ätherische und der alkoholische Vorlauf enthielt keine nachweisbaren Bestandteile. Die Prüfung auf Diketon fiel negativ aus.

Bei 168° und 14 mm Druck gingen geringe Mengen von Diisoamylglykolsäureester über; bei etwa 198° destillierte ein gelbes Öl, das nach 24 Stunden zu fettigen, bei 87° schmelzenden Kristallen erstarrte.

Das aus Ligroin nochmals umkristallisierte Präparat schied sich gelegentlich auch in Form kleiner, gelblichweißer Warzen ab. Die Analyse ergab folgende Ziffern:

0.1160 g Sbst. :	*0.3267 g* CO_2,	*0.1350 g* H_2O	
0.1322 g Sbst. :	*0.3729 g* CO_2	*0.1560 g* H_2O	
$C_{22}H_{46}O_2$ *Ber. :*	*C* 77.19 %	*H.* 13.45 %	
Gef. :	*76.81*	*13.02*	
	76.93	*13.20*	

Das Isoamylpinakon ist in kaltem Wasser unlöslich. Eine kleine Probe wurde durch das Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht verändert. Pinakolinbildung durch Wasserabspaltung, wie sie auf diesem Wege bei den einfacheren Pinakonen sich erreichen läßt, tritt also hier nicht ein.

Reaktion von Oxalisoamylester mit Isoamylmagnesiumbromid.

Es wurde in gleicher Weise verfahren wie bei der Darstellung des Diisoamylglykolsäureesters.

Zu einer Lösung von 150 g Isoamylbromid und 20 g Magnesium in absolutem Äther wurden 84 g Ester gegeben. Die anfangs heftige Reaktion wurde durch dreistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Ich zersetzte die Organomagnesiumverbindungen unter Kühlung mit Wasser und Schwefelsäure, entsäuerte, trocknete den Ätherextrakt und fraktionierte von 150° ab im Vakuum.

Zwischen 170° und 176° (14 mm) ging der Isoamylester der Diisoamylglykolsäure als ein gelbes, bitter schmeckendes Öl über. Er wurde analysiert:

0.1646 g Sbst. : 0.4274 g CO_2, 0.1709 g H_2O
0.1736 g Sbst. : 0.4530 g CO_2, 0.1826 g H_2O

$C_{17}H_{34}O_3$	*Ber. :*	*C 71.33%*	*H 11.89%*
	Gef. :	*70.79*	*11.62*
		71.17	*11.77*

Durch Verseifen mit wässrigem oder alkoholischem Kali wurde die freie Säure erhalten. Durch Schmelzpunkt und Analysenbefund nach dem Umkristallisieren aus Ligroin erwies sie sich als identisch mit der bei Versuch 1 erhaltenen:

0.1588 g Sbst. : 0.3873 g CO_2, 0.1590 g H_2O

$C_{12}H_{24}O_3$	*Ber. :*	*C 66.66%*	*H 11.11%*
	Gef. :	*66.51*	*11.20*

Als ich den Esterzusatz auf die Hälfte verminderte und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmte, reagierte auch die zweite Estergruppe und bei der Aufarbeitung erhielt ich in den höher siedenden Fraktionen Isoamylpinakon, das sich in wachsartigen, fettigen Kristallen abschied. Das Endprodukt der Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl ist also beim Isoamyloxalester wie beim Äthylester das Isoamylpinakon, nur daß es vom Äthylester ausgehend zugänglicher ist.

Auch bei dieser Reaktion fiel die Prüfung mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin auf Diketon negativ aus.

Versuche zum Austausch von Hydroxyl gegen Halogen bei Glykolsäureestern.

In dem Bestreben, über die Dialhylglykolsäureester zu dialkylierten Halogenessigestern zu kommen, erwärmte ich 15 g Diisoamylglykolsäureester in einem Erlenmeyerkölbchen auf 100°. Dann wurden 35 g feingepulv. Bromkalium zugegeben und durch Rühren mittels einer Turbine in beständiger Aufschlämmung erhalten. Bei langsamem Zutropfen von 30 g konz. Schwefelsäure trat lebhafte Entwicklung von bromhaltigen Dämpfen ein. Es wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann Wasser zugesetzt. Dabei schied sich ein stark riechendes öliges, mit halbfesten Produkten durchsetztes Gemenge ab, das nach dem Ausschütteln mit Wasser und Natriumbisulfitlösung die Halogenreaktion deutlich zeigte. Die festen Anteile sind als unreine Diisoamylglykolsäure anzusprechen. Sie zeigen nach dem Umkristallisieren aus Ligroin die

Halogenreaktion nicht mehr. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Barytwasser erhält man eine weiße Fällung von diisoamylglykolsaurem Baryum.

Das Öl lieferte beim Destillieren noch unterhalb 100° streng riechende, halogenhaltige Produkte. Der Siedepunkt ist viel zu niedrig, als daß es sich um den Halogendialkylessigester handeln könnte. Die höher siedenden Anteile gehen etwa bei der Temperatur des Diisoamylglykolsäureesters über, geben aber die Halogenreaktion. Möglicherweise lag ein Gemisch von Halogenester und Oxyester vor. Eine glatte, leichte Umsetzung erfolgt jedenfalls nicht.

Der geringe Einfluß des naszenten Broms zeigt, wie großen Schwierigkeiten der direkte Ersatz des Hydroxyls durch Halogen bei den dialkylierten Glykolsäureestern begegnet. Die Reaktion führt zu einer Hydrolyse des Esters, außerdem treten Kondensationsprodukte auf. Aus den bereits eingangs erwähnten Arbeiten von G. Bauer und J. Flaks geht dasselbe Verhalten ähnlicher Oxyester hervor.

Versuche zur Synthese von α-Diketonen.

Um zu α-Diketonen zu kommen, ging ich von Körpern aus, die als Skelett der Diketone den Oxalsäurerest $\begin{matrix} CO\ — \\ \cdot \\ CO\ — \end{matrix}$ enthalten, und zwar wählte ich Oxalsäurederivate, von denen ich annahm, daß sich unter dem Einfluß der Magnesiumhalogenalkyle der Rest leicht abspalten ließe. Die Ester der Oxalsäure führen, wie J. Flaks beobachtete, nur in ganz verschwindender Ausbeute zu Diketonen, und überdies nur bei den niedern Gliedern der Esterreihe, wie von mir festgestellt wurde.

Bei den Oxalestern ist der Oxalylrest an zwei Oxalkyle gebunden. Nach dem Vorgange von L. Tschugaeff arbeitete ich späterhin mit Verbindungen, in denen jener Rest an eine stickstoffhaltige Gruppe gebunden ist.

Versuche mit Oxamid.

Zu einer ätherischen Jodmagnesiumäthyllösung wurden 3 g Oxamid $NH_2 . CO . CO . NH_2$ gegeben. Auch nach mehrstündigem Erwärmen trat eine sichtbare Reaktion nicht ein. Bei vielstündigem Erhitzen im Ölbad färbte sich die Masse durch Jodabspaltung gelb.

Das Zersetzungsprodukt mit Wasser war eine weißliche Masse, die nach der Behandlung mit verd. Schwefelsäure und Alkohol auf dem Platinblech ohne Rückstand verbrannte, bei 350° noch nicht

schmolz und sich in seinem Verhalten gegen die üblichen Prüfungsmittel ziemlich indifferent zeigte. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Eisessig wurden die charakteristischen Kristalle von Azetamid erhalten. Ich vermutete, daß das weiße Produkt lediglich zurückgewonnenes Oxamid war; diese Vermutung fand durch eine Analyse ihre Bestätigung. In dem äther-alkoholischen Vorlauf war Diketon nicht nachzuweisen.

Versuche mit Phenylhydrazinoxalat.

Das Phenylhydrazinoxalat $(COON_2H_4C_6H_5)_2$ fällt beim Neutralisieren von entwässerter Oxalsäure mit einem Überschuß der Base in ätherischer Lösung in Form weißer Blättchen aus. Es ist in Äther schwer löslich. Von ätherischer Magnesiumjodäthyllösung wird es nach mehrstündiger Einwirkung zu einem kleinen Teile aufgenommen. Es bildete sich ein Syrup, über dem eine klare Ätherschicht stand. Nach dem Zersetzen mit Wasser zeigte sich der Äther gänzlich ketonfrei. Ein bei der Reaktion in spärlicher Menge erhaltenes braunes Öl untersuchte ich nicht näher, da diese Umsetzung nicht im Sinne der von mir angestrebten Ketonbildung lag.

Versuche mit Oxalylphenylhydrazid.

Das Diphenylhydrazid der Oxalsäure, $\begin{matrix} CON_2C_6H_7 \\ | \\ CON_2C_6H_7 \end{matrix}$, bildet gelbliche, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Kristallblättchen. In reiner konz. Schwefelsäure löst es sich farblos. Von starker Natronlauge wird es aufgenommen und beim Ansäuern unverändert wieder abgeschieden.

Fügt man es in fein gepulverter Form zu einer ätherischen Jodmagnesiumäthyllösung, so wird es beim Schütteln und Erwärmen langsam ohne wahrnehmbare Wärmeentwicklung aufgenommen.

Das Reaktionsprodukt von 20 g Jodäthyl, 2.5 g Magnesium und 6 g Dihydrazid war nach 17stündiger Erwärmung auf dem Wasserbade ein bräunlicher Syrup, der sich beim Zusammenbringen mit Wasser sofort weißlich gelb färbte.

Ich behandelte die gelbliche Masse mit verdünnter Schwefelsäure und saugte das ungelöst Bleibende ab. Das Filtrat wurde mit Kochsalz versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. In den Äther gingen geringe Mengen einer hellbraunen öligen Substanz über, die im Uhrschälchen bei Wasserbadtemperatur nicht

verdampfte. Die im ätherischen Destillat ausgeführte Prüfung auf Diketon fiel negativ aus.

Der abgesaugte Hauptrückstand schmolz nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol bei 264°. Ich kristallisierte aus heißer Sodalösung um, worauf das in kleinen gelben Kristallen sich abscheidende Produkt bei 270° schmolz. Eine ausgeführte Elementaranalyse ergab:

0.1721 g Sbst. : 0.3913 g CO_2, 0.0754 g H_2O
0.1793 g Sbst. : 0.4075 g CO_2, 0.0800 g H_2O

Diese Ziffern entsprechen der Zusammensetzung des Oxalyldiphenylhydrazins, das 62.22% *C* und 5.18% *H* aufweist. Die weitere Untersuchung der Substanz bestätigte denn auch die Vermutung, daß unverändertes Dihydrazid vorlag.

Es ist in Analogie mit ähnlichen Reaktionen anzunehmen, daß das Oxalyldiphenylhydrazyd mit Grignardschem Reagens ein lockeres Anlagerungsprodukt liefert, das mit Wasser das Dihydrazid wieder regeneriert. Dieses Anlagerungsprodukt bildet nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum rotbraune, amorphe, spröde Massen, die durch Wasser augenblicks unter Wärmeentwicklung zersetzt werden.

Reaktion von Monoxalesterphenylhydrazid mit Brommagnesiumäthyl.

Das für die Reaktion nötige Oxalesterhydrazid wurde nach den Angaben von Thiele hergestellt.[1]) Als mir gelegentlich auffiel, daß eine gesättigte alkoholische Monohydrazidlösung merkliche Mengen von Dihydrazid löst, wählte ich als Umkristallisations- und Reinigungsmittel für den Hydrazidester 50%igen Alkohol. Der Hydrazidester kristallisiert daraus in fast farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 119°—120°, die in konz. Schwefelsäure gelöst mit Eisenchlorid eine charakteristische Rotfärbung geben und im Gegensatz zu Oxalylphenylhydrazid in kalter Natronlauge nicht oder kaum löslich sind.

26 g des gepulverten Hydrazidesters wurden unter Kühlung und beständigem Umschütteln in ganz kleinen Portionen zu einer Ätherlösung von 14 g Magnesium in 100 g Bromäthyl gegeben. Unter leichter Gasentwicklung wurde der Ester zu einer braunen dicklichen Lösung aufgenommen. Von Zeit zu Zeit wurde auf dem Wasserbade erhitzt, um ungelöste Hydrazidesteranteile zum Ver-

[1]) Thiele, A. 295, 167.

schwinden zu bringen. Zum Schluß wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Wasser unter Kühlung zersetzt und angesäuert. Es schied sich eine etwas klebrige, weiche Substanz ab, die abgesaugt und mit warmem Äther behandelt wurde.

Aus dem ätherischen Filtrat schied sich beim Verdunsten des Äthers eine anfangs buttrige, gelbe Substanz ab, die später feste Konsistenz annahm. Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Ligroin fielen nach einiger Zeit weiße, wollige, seidenglänzende Kristalle aus. Es stellte sich heraus, daß diese Kristalle Diäthylglykolyl-phenylhydrazid sind.

Isolierung des Diäthylglykolylphenylhydrazids.

Der abgesaugte erste Filterrückstand wurde mit kalter Natronlauge durchgeschüttelt. Das Ungelöste wurde mit wenig 10%igem wässrigen Alkohol gekocht und heiß filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich beim Abkühlen seidenglänzende Nadeln ab, die durch nochmaliges Kochen mit Tierkohle entfärbt wurden, während unbedeutende Mengen Öl und anscheinend unverändertes Oxalesterhydrazid auf dem Filter verblieben. Bei langsamem Abkühlen der neutral reagierenden wässrigen Lösung konnten zentimeterlange, bitter schmeckende, spitze Nadeln vom Schmelzpunkt 126° erhalten werden. Diese Nadeln ließen sich auch aus einem Alkohol-Ligroingemisch unkristallisieren und waren dann rein weiß und seidenglänzend. Die aus Wasser erhaltenen Kristalle erschienen durch geringe Oxydation stets etwas gelblich weiß. Die Analyse ergab:

0.1405 g Sbst. : 0.3334 g CO_2, 0.1041 g H_2O
0.1877 g Sbst. : 0.4456 g CO_2, 0.1330 g H_2O
0.1509 g Sbst : 17.0 ccm N (21°,755 mm)
0.1564 g Sbst. : 17.9 ccm N (24°,757 mm)

$C_{12}H_{18}O_2N_2$	*Ber. :*	*C 64.86%*	*H 8.11%*	*N 12.61%*
	Gef. :	*64.71*	*8.28*	*12.98*
		64.75	*7.93*	*13.08*

Die Substanz erwies sich durch die Bülowsche Reaktion als Phenylhydrazid. Fehlingsche Lösung oder Permanganat wurden rasch reduziert; die hierbei mit Wasserdämpfen übertreibbaren Produkte gaben die Reaktionen von Anilin sowie Phenol. Diese beiden Verbindungen sind als Aufspaltungsprodukte der Phenylhydrazingruppen zu betrachten. Die Nichtverseifbarkeit der Substanz ist ein Hinweis darauf, daß die Estergruppe nicht mehr vorhanden sein kann.

Es wurde versucht, im Diäthylglykolylhydrazid das Hydroxyl durch Halogen zu ersetzen. Die direkte Einwirkung von Brom auf das Glykolylphenylhydrazid führte zu Oxydation und Spaltung. Beim Erhitzen im Bombenrohr mit rauchender Salzsäure bei 150° trat Verharzung ein; die Untersuchung der unerfreulichen Produkte führte zu keinem Ergebnis.

Isolierung des Oxalylphenylhydrazids.

Der beim Schütteln des Rohproduktes mit kalter Natronlauge gelöste Anteil fiel beim Ansäuern in weißen Flocken aus. Nach mehrstündigem Extrahieren dieser gefällten Partieen mit Azeton im Soxhletapparat ging ein Teil in das Azeton über, während eine schwach gelbe Substanz zurückblieb, die in konz. Schwefelsäure und in Natronlauge löslich, in Alkoholen kaum löslich war. Sie wurde aus siedender, mit ein wenig Kali versetzter Pottaschelösung umkristallisiert und schmolz oberhalb 270°. Aussehen und Verhalten ließ annehmen, daß das Oxalylphenylhydrazid vorliege, eine Vermutung, die durch die Analyse bestätigt wurde:

0.1707 g Sbst. : 0.3879 g CO_2, 0.0769 g H_2O
0.1308 g Sbst. : 23,9 ccm N (22°, 757 mm)

$C_{14}H_{14}O_2N_4$	*Ber. :*	*C 62.22 %,*	*H 5.18 %, N 20.74 %*
	Gef. :	*61.98*	*5.04 21.06*

Das Oxalyldiphenylhydrazid verdankt seine Entstehung einer vom normalen Verlauf Grignardscher Umsetzungen abweichenden Nebenreaktion, die gegen die Hauptreaktion außerordentlich zurücktritt.

Isolierung des α-Ketobutyrylphenylhydrazids.

Die vom Oxalylhydrazid abfiltrierte Azetonlösung schied beim Stehen einen anscheinend amorphen, gelblichen Körper aus, der sich in Natronlauge spielend leicht löste. Die alkalische Lösung wurde auch beim Kochen nicht verändert; beim Ansäuern schieden sich weiße Flocken von derselben Beschaffenheit wie die aus Azeton erhaltenen aus, auch vom gleichen Schmelzpunkt (243°).

Alkoholische Kalilauge löst die Substanz glatt; beim Ansäuern scheidet sie sich unverändert ab. Beim Abdunsten einer alkalischen Lösung auf dem Uhrschälchen wurden amorphe Produkte erhalten.

Eine aus alkalischer Lösung mit Schwefelsäure gefällte Probe (I) sowie eine aus heißer 50%iger Essigsäure umkristallisierte

Probe (II) ergaben Analysenziffern, die auf eine Verbindung $C_{10}H_{12}O_2N_2$ stimmten:

I. *0.1555 g Sbst. : 0.3505 g* CO_2, *0.0884 g* H_2O
II. *0.1432 g Sbst. : 0.3257 g* CO_2, *0.0819 g* H_2O

I. *0.1094 g Sbst. : 14.8 ccm N (23°, 749 mm)*
II. *0.1193 g Sbst. : 15.6 ccm N (23°, 752 mm)*

$C_{10}H_{12}O_2N_2$	*Gef.* I.	*61.47%* C,	*6.36%* H,	*15.37%* N
	Gef. II.	*62.03*	*6.40*	*14.92*
	Ber.	*62.46*	*6.29*	*14.59*

Aus dem weiteren Verhalten des Körpers ergab sich, daß es sich nur um das Phenylhydrazid der α-Ketobuttersäure handeln konnte. Er gab, in konz. Schwefelsäure gelöst, die Bülow'sche Reaktion und erwies sich dadurch als ein Phenylhydrazid. Mit Natriumbisulfit liefert er beim Schütteln und längerem Stehen eine kristallinische gelbe Doppelverbindung als Reaktion der Ketogruppe. Durch Oxydationsmittel wird er sehr leicht angegriffen. Permanganat oder Fehlingsche Lösung, ja selbst alkalische Ferrizyankaliumlösung spalten ihn leicht auf; treibt man die Spaltprodukte über, so kann man Phenol nachweisen. Das Phenol ist der Rest der zerstörten Phenylhydrazingruppe. Sehr leicht gelingt die Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung. Es tritt reichliche Stickstoffentwicklung ein.

Fügt man zu der alkalischen Lösung Zinkstaub, so ist auch beim Erwärmen keine Reaktion wahrzunehmen, wie denn ja Phenylhydrazine Reduktionsmitteln gegenüber recht beständig sind; säuert man wieder an, so fällt der unveränderte Körper in Flocken aus.

Aus heißer 50%iger Essigsäure wurde das Ketobutyrylphenylhydrazid in kleinen, gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 245° erhalten.

1 g Substanz wurde 4 Stunden bei 140° mit rauchender Salzsäure im Bombenrohr erhitzt. Es trat starke Verharzung ein. Das Filtrat der harzigen Produkte schied bei Versetzen mit Alkali eine bräunliche Fällung ab, die aus ihrer ätherischer Lösung beim Einleiten von Salzsäure sich in Form eines braunen Öls abschied. Das Öl erwies sich einer weiteren Untersuchung unzugänglich.

Einwirkung von Magnesium auf Äthylenbromid.

Eine nicht zu verdünnte ätherische Lösung von Äthylenbromid reagiert mit Magnesium ohne jede Wärmezufuhr sehr energisch. Unter lebhafter Gasentwicklung wird das Magnesium zu einer dicklichen Flüssigkeit gelöst, aus der sich beim Stehen über Nacht farblose, prismatische Kristalle abscheiden. Die Kristalle werden von Wasser unter starker Erwärmung klar gelöst; in der Lösung ist Bromion nachweisbar. Es wurde eine Magnesiumbestimmung vorgenommen, indem eine abgewogene Probe mit Schwefelsäure abgeraucht wurde.

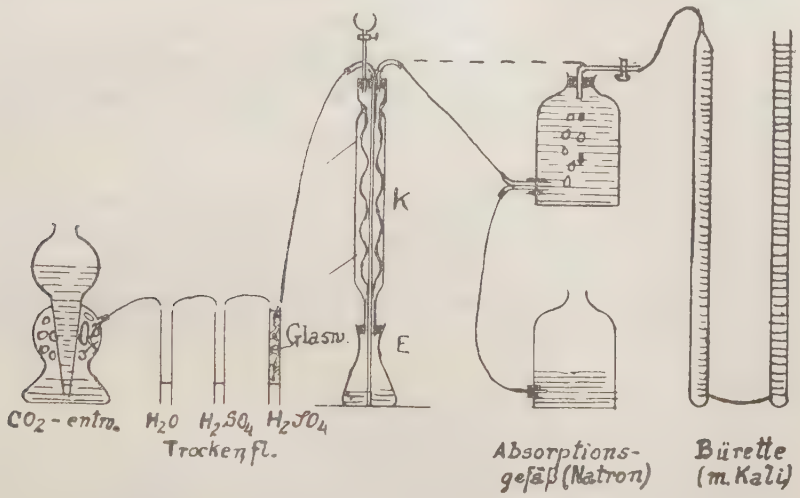
0.1538 g Substanz gaben 0.0998 g Sulfat, entsprechend einem Magnesiumgehalt von 13 . 15 %. Für reines Magnesiumbromid wäre die Ziffer theoretisch 13 . 22.

War somit dargetan, daß ein Teil des Äthylenbromids aufgespalten wird, so wurde doch vermutet, daß ein anderer Teil mit dem Magnesium eine Doppelverbindung eingegangen sei. Zur Entscheidung der Frage, bis zu welchem Grade das Äthylenbromid aufgespalten wird, nahm ich eine quantitative Bestimmung des sich bei der Reaktion entwickelnden Äthylens vor.

Die hierbei angewandte Apparatur dürfte sich auch für andre ähnliche Fälle eignen und sei daher im Folgenden beschrieben. Ich verdrängte die im Reaktionskolben befindliche Luft durch Kohlendioxyd, drückte die gasigen Reaktionsprodukte durch einen langsamen Kohlensäurestrom in ein mit Natronlauge gefülltes Niveaugefäß und führte sie von dort aus in eine Meßbürette. Die weitere Untersuchung geschah sodann nach den Methoden der quantitativen Gasanalyse.

Das mit einem ausreichenden Kühlaufsatz versehene Reaktionskölbchen wurde mit Magnesium beschickt (s. Fig.), mit absolut trockener Kohlensäure gefüllt und durch ein Eis-Kochsalzgemisch gekühlt, während man durch einen kleinen Tropftrichter ätherische Äthylenbromidlösung einfließen ließ. Das Kölbchen wurde jetzt aus der Kühlmischung herausgehoben. Beim Erwärmen trat die Reaktion ein. Das sich entwickelnde Äthylen wurde durch den jetzt geöffneten Kohlensäurestrom langsam in eine mittlere, mit 25 %-iger Natronlauge gefüllte Niveauflasche gedrückt.

Das Kohlendioxyd wurde absorbiert, sodaß das Äthylen sich oben im Gefäß ansammelte. War in der obern Niveauflasche keine Volumzunahme des angesammelten Gases mehr zu bemerken, die Reaktion also beendet, so wurde durch Heben der unteren Niveauflasche das Gas in eine mit 30%iger Kalilauge gefüllte Bürette übergeführt und dort nach dreistündigem Stehen abgelesen. Dann wurde die Gasbürette an ein mit rauchender Schwefelsäure gefülltes Gasabsorptionsgefäß geschlossen und durch Differenzablesung die Menge des nach mehrmaligem Hinüberführen absorbierten Äthylens festgestellt.



Bei 0.0554 g eingewogenem Magnesium und 0.4408 g Äthylenbromid wurden 47.9 ccm = 0.0599 g Äthylen angezeigt. Im Falle einer völligen Aufspaltung gemäß der Gleichung

$$\underset{188}{C_2H_4Br_2} + Mg = \underset{28}{C_2H_4} + MgBr_2$$

waren 0.0657 g Äthylen zu erwarten. Der Reaktionsverlauf ist also gemäß der Analysenziffer zu 91.3% im Sinne obiger Gleichung geschehen. Berücksichtigt man die merkliche Löslichkeit des Äthylens in ätherhaltigem Wasser sowie die bei der großen Zahl der vorzunehmenden Operationen unvermeidlichen Verluste, so geht aus der Untersuchung hervor, daß die Reaktion zwischen Äthylenbromid und Magnesium in ätherischer Lösung eine reine Spaltungsreaktion ist.

Ich versuchte noch in Anlehnung an die Erfahrungen andrer die Reaktion in benzolischer Lösung unter Zugabe einer Spur von Äther sich vollziehen zu lassen. Aber hier trat bei lebhaftem Er-

wärmen zunächst gar keine Reaktion ein. Nach mehreren Stunden wurde das Magnesium etwas angegriffen, und es bildete sich eisblumenartig ein weißes Salz, das sich unter lebhafter Wärmeentwicklung im Wasser löste. Es erwies sich als wasserfreies Magnesiumbromid.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß die Tendenz der Alkylenhaloide zur Aufspaltung zu groß ist, um in größerer Menge magnesiumorganische Verbindungen entstehen zu lassen.

Darstellung einiger Magnesiumsalze mit Kristallalkohol.

Die bequeme, bisher noch nicht beschriebene Darstellungsmethode von wasserfreiem Magnesiumbromid veranlaßte mich, einige bislang noch nicht bekannte Magnesiumverbindungen mit Kristallalkohol herzustellen.

Löst man Magnesiumbromid in absolutem, über Baryumoxyd destillierten Alkohol bis zur Sättigung, so scheiden sich beim Stehen hygroskopische, weiche, etwas fettige Kristalle ab. Diese wurden analysiert; einmal wurde lediglich der Glühverlust festgestellt, ein zweites Mal wurden sie der Verbrennung im Bleichromatrohr unterworfen:

0.4830 g Sbst. : 0.0436 g MgO
0.2011 g Sbst. : 0.2287 g CO_2, 0.1428 g H_2O
$MgBr_2 . 6\,C_2H_5OH$ Ber. : 5.29 % Mg, 31.26 % C, 7.88 % H
Gef. : 5.44 % 3.02 % 7.94 %.

Diese Ziffern ergeben, daß das Magnesiumbromid in gleicher Weise, wie es beim Chlorid bereits bekannt ist, mit sechs Molekülen Alkohol kristallisiert. Aus gewöhnlichem 96 %igem Alkohol fiel ein wasserhaltiges Salz von wechselnder Zusammensetzung aus. Aus 90 %igem Alkohol ließ sich ein wasserhaltiges, zerfließliches Salz auskristallisieren, bei dem eine Bestimmung folgendes Ergebnis hatte:

0.3612 g Sbst. : 0.0374 g MgO
0.2219 g Sbst. : 0.1901 g CO_2, 0.1397 g H_2O

Diese Ziffern stimmen auf ein Aquoalkoholsalz von der Formel *$MgBr_2 . 4C_2H_5OH . 2H_2O$*:

$MgBr_2C_8H_{28}O_6$ Ber. : 6.02 % Mg, 6.92 % H, 23.74 % C
Gef. : 6.25 % Mg, 7.04 % H, 23.37

Der Wassergehalt dieses Salzes läßt sich qualitativ in der Weise nachweisen, daß man einige Kristalle davon in ein Reagens-

glas bringt, etwas Glaswolle mit entwässertem Kupfersulfat darüber schiebt und nun mit aufgesetztem Chlorkalziumrohr leicht erhitzt. Das entweichende Kristallwasser bläut das Kupfersulfat.

Die Alkohol- und Wassermoleküle sind im Sinne der Wernerschen Theorie als in der Nebenzone an das Magnesium gebunden zu betrachten.

Noch bequemer kommt man, wie ich nachträglich fand, zu den Alkoholsalzen in der Weise, daß man Äthylenbromid in absolutem Alkohol löst und Magnesium zugibt. Letzteres löst sich spielend, und aus der in ein Gläschen abgesaugten Lösung schießen etwas weiche, farblose Kristalle von $MgBr_2 \cdot 6\ C_2H_5OH$ an. Auf diese Weise wurde mittels Methylalkohol das Salz $MgBr_2 \cdot 6\ CH_3OH$ erhalten und durch Veraschen bestimmt:

$$0.2967\ g\ Sbst. : 0.0321\ g\ MgO$$
$$MgBr_2 \cdot 6\ CH_3OH\ Ber. : 6.47\%\ Mg$$
$$Gef. : 6.54\%\ Mg$$

Auch in einer Lösung von Propylalkohol oder Isoamylalkohol tritt die gleiche Reaktion zwischen Äthylenbromid und Magnesium ein, sodaß sich in der angegebenen Weise eine ganze Reihe von Alkohol- und Aquoalkoholsalzen des Magnesiums darstellen lassen.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit seien in einigen Sätzen zusammengefaßt:

1. Die Grignardsche Reaktion ist ein guter Weg, um über Oxalsäureester zu Dialkylglykolsäureestern zu kommen. Bei erschöpfender Behandlung mit Halogenmagnesiumalkyl gelangt man über die Glykolsäureester hinaus zu Pinakonen. So liefert die Einwirkung von Isoamylmagnesiumbromid auf Oxaläthylester in erster Stufe den Diisoamylglykolsäureäthylester, $(C_5H_{11})_2OH \,.\, COOC_2H_5$, dann weiterhin das bisher nicht bekannte Isoamylpinakon $(C_5H_{11})_2 \,.\, C(OH) \,.\, C(OH) \,.\, (C_5H_{11})_2$.

   Die Einwirkung von Isoamylmagnesiumbromid auf Oxalisoamylester liefert in gleicher Weise über den Glykolsäureisoamylester $(C_5H_{11})_2OH \,.\, COOC_5H_{11}$ das Isoamylpinakon.

2. Zu Synthesen von α-Diketonen eignen sich Oxalester nicht.

3. Der Austausch von Hydroxyl gegen Halogen durch naszentes Brom begegnet bei den Dialkylglykolsäureestern großen Schwierigkeiten.

4. Oxalsäurederivate, die den Oxalylrest an die Amidogruppe bezw. den Phenylhydrazinrest gebunden enthalten, eignen sich für Diketonsynthesen mittels der Grignardschen Methode nicht. Dieses Verhalten wird bewiesen durch das Verhalten des Oxamids $NH_2 \,.\, CO \,.\, CONH_2$, des Phenylhydrazinoxalats $(COON_2H_3C_6H_5)_2$ und des Oxalyldiphenylhydrazids $(CON_2H_2C_6H_5)_2$.

5. Monoxalesterphenylhydrazid liefert mit Magnesiumjodäthyl in der Hauptreaktion das Diäthylglykolylphenylhydrazid; in sehr zurücktretenden Nebenreaktionen bildet sich Oxalylphenylhydrazid und α-Ketobutyrylphenylhydrazid.

6. Isoamylchlorid wird in ätherischer Lösung durch Magnesium zu über 50 Prozent aufgespalten und ist für Grignardsch-Synthesen nicht mit Vorteil zu verwenden.
7. Äthylenbromid gibt mit Magnesium keine nennenswerten Mengen Grignardscher Doppelverbindung, sondern wird glatt zu Äthylen und Magnesiumbromid aufgespalten.
8. Äthylenbromid reagiert in alkoholischer Lösung mit Magnesium unter Bildung von Kristallalkoholsalzen des Magnesiums.

prot. kont.

Ewald Nicolas, am 29. Mai 1889 in Dessau geboren, hat nach in seiner Vaterstadt erlangter Oberrealschulreife im Sommer 1909 die Universität Marburg zwecks naturwissenschaftlicher Studien bezogen und dort sein Verbandsexamen abgelegt, um dann vom Herbst 1910 ab im Leipziger Universitätslaboratorium wissenschaftlich zu arbeiten und im Winter 1912 nach abgeschlossner Doktorarbeit seine praktische chemische Tätigkeit aufzunehmen.